

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-263916

(43)Date of publication of application : 20.09.1994

(51)Int.Cl.

C08K 9/02  
C08L101/00

(21)Application number : 05-079176

(71)Applicant : TOAGOSEI CHEM IND CO LTD

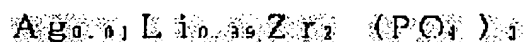
(22)Date of filing : 12.03.1993

(72)Inventor : OSUMI SHUICHI  
SUGIURA KOJI  
KATO HIDEKI

## (54) ANTIMICROBIAL AGENT AND ANTIMICROBIAL RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an antimicrobial agent having a little change of color during blending with a resin, showing mildew-proofing effect, antimicrobial effect and algicidal effect for a long period of time, comprising an inorganic ion exchanger carrying  $\text{Ag}^{2+}$  ion and an inorganic ion exchanger not carrying  $\text{Ag}^{2+}$  in a specific ratio.



CONSTITUTION: An antimicrobial agent comprises (A) an inorganic ion exchanger carrying  $\text{Ag}^{2+}$  ion and (B) an inorganic ion exchanger not carrying  $\text{Ag}^{2+}$  in the ratio of 0.5-30 pts.wt. of the component B based on 100 pts.wt. total amount of the components A and B. An antimicrobial zirconium phosphate such as the compound of the formula is preferable as the component

A. The component A is preferably obtained by immersing an inorganic ion exchanger such as zirconium phosphate in an aqueous solution containing silver ion, supporting silver on the inorganic ion exchanger, drying at 70-130°C, further burning at 700-900°C. Bismuth oxynitrate is preferably used as the component B.

LEGAL STATUS

BEST AVAILABLE COPY

[Date of request for examination] 23.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3371460

[Date of registration] 22.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-263916

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 9/02	K C N	7242-4 J		
C 0 8 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平5-79176	(71)出願人	000003034 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22)出願日	平成5年(1993)3月12日	(72)発明者	大隅 修一 愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東 亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所 内
		(72)発明者	杉浦 晃治 愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東 亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所 内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 抗菌剤及び抗菌性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】保存又は使用する際、及び抗菌剤については樹脂と混合する際並びに抗菌性樹脂組成物については各種形状に成形する際に変色が少なく、且つ抗菌剤が本来有する抗菌性を損なわず、長時間防かび、抗菌性及び防霉性を発揮させることができる抗菌剤及び抗菌性樹脂組成物を提供する。

【構成】銀イオンを担持させた無機イオン交換体(X)と銀イオンを担持させていない無機イオン交換体(Y)からなり、無機イオン交換体(Y)の含有割合が、銀イオンを担持させた無機イオン交換体(X)と無機イオン交換体(Y)の合計量100重量部当たり0.5重量部以上且つ30重量部以下である抗菌剤及び該抗菌剤と樹脂からなる抗菌性樹脂組成物。

(2)

特開平6-263916

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】銀イオンを担持させた無機イオン交換体(X)と銀イオンを担持させていない無機イオン交換体(Y)からなり、無機イオン交換体(Y)の含有割合が、銀イオンを担持させた無機イオン交換体(X)と無機イオン交換体(Y)の合計100重量部当たり0.5重量部以上且つ30重量部以下であることを特徴とする抗菌剤。

【請求項2】請求項1記載の抗菌剤及び樹脂からなる抗菌性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、銀を担持させた無機イオン交換体を主成分とする銀系無機抗菌剤及びこの銀系無機抗菌剤と樹脂からなる抗菌性樹脂組成物に関する。本発明の抗菌剤及び抗菌性樹脂組成物は、保存時、使用時及び加工時に経時的に劣化が極めて少なく、安定して抗菌効果を発揮させることができるため、それらは防かび、防藻又は抗菌性を必要とする各種製品、例えば繊維、フィルム、紙、ゴム、セラミック、金属又はプラスチック等の担体に担持させて使用することが可能なものであり、また本発明の抗菌性樹脂組成物は、それ自身を種々の形態、例えば繊維、フィルム等に成形して使用することができるものである。

## 【0002】

【従来の技術】銀、銅、亜鉛、錫、水銀、鉛、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、砒素、アンチモン、ヒスマス、バリウム、カドミウム及びクロム等は、防かび、抗菌性及び防藻性を示す金属（以下、抗菌性金属と略称する）として古くから知られており、特に、銀は消毒作用及び殺菌作用を有する硝酸銀水溶液として広く利用されている。しかしながら、上記の防かび、抗菌性及び防藻性を示す金属イオンは、人体に有毒である場合が多く、使用方法、保存方法及び廃棄方法等において種々の制限があり、用途も限定されている。

【0003】従来から無機系の抗菌剤として、銀を活性炭、アパタイト、ゼオライト等に担持させたものが知られている。これらは有機系の抗菌剤と比較して安全性が高いうえ、揮発及び分解しないため抗菌効果の持続性が長く、しかも耐熱性に優れる特徴を有している。そのため、これらの抗菌剤と各種樹脂とを混合することにより抗菌性樹脂組成物とし、これを用いて繊維状、フィルム状又はペレット状等に加工し、各種用途に用いられている。

【0004】しかし、一般的に銀系無機抗菌剤及びこれと樹脂からなる抗菌性樹脂組成物は、保存時、使用時又は加工時に変色し、抗菌性樹脂組成物においては、外観上の変化ばかりではなく、樹脂自身が質的に変化し、樹脂の劣化を伴うことが多いという問題がある。

【0005】ゼオライトを担体とした抗菌剤において

2

は、変色を防止する目的で、抗菌性成分である銀と変色防止成分であるアンモニア又はアミンをイオン交換により担持させた抗菌剤が開発されているが（特開昭64-24860）、完全には変色が防止されておらず、またこの抗菌剤と樹脂からなる樹脂組成物を加熱加工しようとする、アンモニアが放出されるために樹脂が発泡し、樹脂組成物の加工性が低下するという問題があり、根本的な問題の解決には至っていない。

【0006】また、ゼオライト或いはハイドロキシアパタイトに銀を担持させた抗菌剤を700℃以上の高温で焼成することにより変色を防止する方法が提案されているが、焼成により粉体状の抗菌剤が凝結して粒子が粗くなったり、抗菌性が低下するという問題があり、また焼成工程を必要とする為、製造コストが高くなるという経済面的問題もある。

## 【0007】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、抗菌剤又はこれと樹脂からなる抗菌性樹脂組成物を、保存又は使用する際、及び抗菌剤については樹脂と混合する際並びに抗菌性樹脂組成物については各種形状に成形する際に変色が少なく、且つ抗菌剤が本来有する抗菌性を損わず、長時間防かび、抗菌性及び防藻性を発揮させることができる抗菌剤及び抗菌性樹脂組成物を提供することを課題とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、銀イオンを担持させた無機イオン交換体と、銀イオンを担持させていない無機イオン交換体を所定の割合で含有する抗菌剤及びこれと樹脂からなる抗菌性樹脂組成物は、極めて優れた耐熱性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、銀イオンを担持させた無機イオン交換体(X)と銀イオンを担持させていない無機イオン交換体(Y)からなり、無機イオン交換体(Y)の含有割合が、銀イオンを担持させた無機イオン交換体(X)と無機イオン交換体(Y)の合計100重量部当たり0.5重量部以上且つ30重量部以下であることを特徴とする抗菌剤及び該抗菌剤と樹脂からなる抗菌性樹脂組成物に関するものである。

【0009】以下、本発明の銀系無機抗菌剤及び抗菌性樹脂組成物について詳細に説明する。

○銀イオンを担持させる無機イオン交換体(X)  
本発明に用いる無機イオン交換体(X)は、陽イオン型或いは両性イオン型が好ましく、銀イオンを0.1wt%以上担持できるものが更に好ましい。好ましい無機イオン交換体(X)の例としては、水酸化物又は含水酸化物である、アンチモン酸、酸化ニオブ、酸化タンタル、含水酸化チタン、含水酸化鉄(III)、含水酸化マンガン、酸化アルミニウム、含水酸化バナジウム、含水酸化ジルコニウム、含水酸化スズ、シリカゲル等がある。

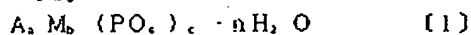
(3)

特開平6-263916

3

り、多価金属の酸性塩である、リン酸ジルコニウム（層状）、リン酸ジルコニウム（網目状）、リン酸チタン（層状）、リン酸チタン（網目状）、リンアンチモン酸、タングステン酸チタン、アンチモン酸チタン、アンチモン酸タンタル、タングステン酸スズ、トリポリリン酸クロム等があり、ヘテロポリ酸塩である、モリブドリン酸アンモニウム、リンタングステン酸ナトリウム等があり、及び合成アルミノ硅酸塩（ゼオライト）等がある。

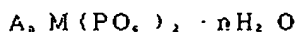
【0010】特に好ましい無機イオン交換体（X）<sup>-</sup>として以下の一般式（1）で表されるリン酸ジルコニウム塩がある。



（Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、水素イオンまたはアンモニウムイオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、Mは4価金属であり、nは $0 \leq n \leq 6$ を満たす数であり、a、b、及びcは、いずれも正数であり、mをAの価数とすると、aは $a = 1/m$ 又は $a = 2/m$ であり、b及びcは $a = 1$ の時、 $b = 2$ 、 $c = 3$ であり、 $a = 2/m$ の時、 $b = 1$ 、 $c = 2$ である。）

【0011】上記一般式（1）で示される化合物は、 $a = 1/m$ の時、 $b = 2$ 、 $c = 3$ の各係数を有する、アモルファスまたは空間群R $\bar{3}c$ に属する結晶性化合物であり、各構成イオンが3次元網目構造を作る化合物を表し、 $a = 2/m$ の時、 $b = 1$ 、 $c = 2$ の各係数を有する、アモルファス又は各構成イオンが層状構造を作る結晶性化合物を表す。本発明に用いるリン酸ジルコニウム塩としては、日光に暴露した時の変色が少ないことから、 $a = 1/m$ を満たし、b及びcは $b = 2$ 、 $c = 3$ の各係数を有する3次元網目構造を有する結晶性化合物が望ましい。

【0012】上記一般式（1）におけるAは、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、水素イオン又はアンモニウムイオンであり、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンの好ましい具体例には、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウム等がある。



（A、M、a及びnは上記と同じ意味である。）

【0016】○銀イオンの担持

無機イオン交換体（X）<sup>-</sup>に銀イオンを担持する方法には、特に制限はないが、好ましい方法として、イオン交換反応による方法がある。即ち、適当な濃度の銀イオンを含有する水溶液に、無機イオン交換体（X）<sup>-</sup>を浸漬することにより、銀イオンを担持することができる。銀イオンの担持量は、無機イオン交換体（X）<sup>-</sup>を浸漬する水溶液における銀イオンの濃度、その水溶液に浸漬する時間又は浸漬温度等を調整することにより、必要とする特性及び使用条件等に応じて、適宜調整することができる。

4

\*【0013】上記一般式（1）におけるMは、4価金属であり、好ましい具体例には、ジルコニウム、チタン又は錫があり、化合物の安全性を考慮すると、ジルコニウム及びチタンは特に好ましい4価金属である。

【0014】上記一般式（1）で表される化合物の中で、Aイオンとして水素イオンを有する化合物は、化学的及び物理的安定性に優れ、かつ長時間防かび、抗菌性及び防藻性を有し、耐熱性及び抗菌性が特に優れた抗菌剤を容易に得ることができるので好ましい。

【0015】上記一般式（1）で表されるリン酸ジルコニウム塩は、公知の焼成法或いは湿式法により容易に合成して得られる化合物であり、本発明においては、均一且つ微細な粒度を有するリン酸ジルコニウム塩を容易に得ることができ、これに銀イオンを担持させれば、均一且つ微細な粒度を有する抗菌剤を容易に得ることができるため、湿式法により合成した化合物を用いることが好ましい。湿式法による合成方法として従来より知られている方法はいずれも実施可能である。具体的には常圧下又は加圧下の湿式法及び水熱法等がある。リン酸ジルコニウム塩の合成法に関する具体例を以下に示す。

・網目状構造リン酸塩の合成

常圧下の湿式法により合成する場合、オキシ硝酸ジルコニウム及び硝酸ナトリウムの水溶液を攪拌しながら、この中にシュウ酸を加え、さらにリン酸を加える。苛性ソーダ水溶液にて反応液のpHを3.5に調整し、78時間加熱還流後、沈澱物を濾過、水洗、乾燥、粉碎し、網目状リン酸ジルコニウム[ $Na_2Zr_2(PO_4)_3$ ]を得る。

・層状リン酸塩の合成

濃厚なリン酸水溶液中にオキシ塩化ジルコニウム、オキシ塩化チタン或はオキシ塩化スズ等のジルコニウム、チタン或はスズ等の4価金属を構成元素とするオキシ塩化物を添加し、24時間加熱還流後、沈澱物を濾過、水洗、乾燥、粉碎し、リン酸ジルコニウム[ $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ ]等のリン酸塩を得、これをアルカリ金属等の硝酸塩水溶液に添加し、攪拌、水洗、乾燥及び粉碎することにより、下記一般式（2）で示される化合物を得る。

（2）

る、

○水素イオンの担持

上述した様に、水素イオンを有する無機イオン交換体（X）<sup>-</sup>は好ましく、無機イオン交換体（X）<sup>-</sup>に水素イオンを担持する好ましい方法として、上記一般式（1）におけるAイオンとしてアルカリイオンを有するリン酸ジルコニウム塩を適当な濃度の酸溶液に浸漬する方法がある。好ましい酸溶液として、塩酸、硫酸及び硝酸等の溶液がある。

○焼成処理

なお、銀イオンを担持させた無機イオン交換体（X）の

(4)

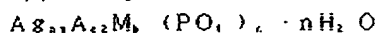
特開平6-263916

5

5

耐候性を向上させるために、70～130℃の温度範囲で加熱することにより水分調整を行うために実施する一般的な乾燥工程の後、500～1300℃の温度で焼成することができる。より好ましい焼成温度は600～1000℃であり、特に好ましい焼成温度は700～900℃である。焼成時間に特に制限はなく、通常1～20時間の焼成を行えば良い。焼成雰囲気、昇温速度及び降温速度についても特に制限はない。

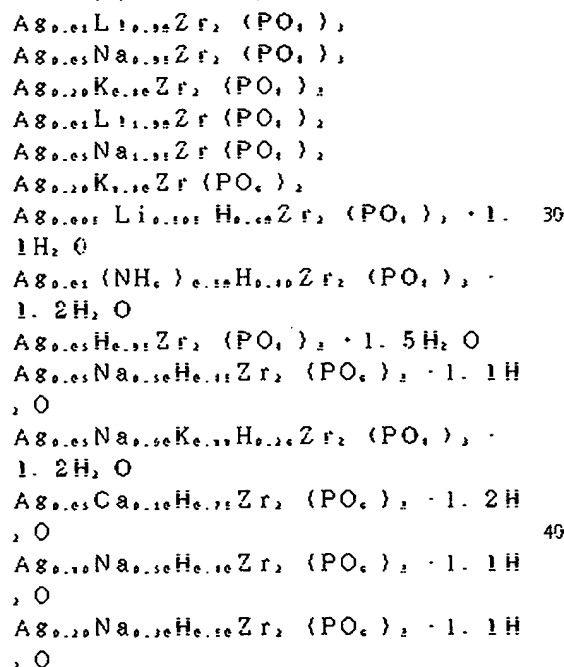
\*



(a1及びa2は、b=2、c=3の時、a1+ma2=1を満たす正数であり、b=1、c=2の時、a1+ma2=2を満たす正数である。なお、A、M、b、c、m及びnの意味は上記と同じである)。

【0018】防かび、抗菌性及び防霉性を発揮させるには、一般式【3】におけるa1の値は大きい方がよいが、a1の値が0、0.01以上であれば、充分に防かび、抗菌性及び防霉性を発揮させることができる。しかし、a1の値が0、0.1未満であると、防かび、抗菌性及び防霉性を長時間発揮させることが困難となる恐れがあることと、経済性を考慮すると、a1の値を0、0.1以上0.5以下の値とすることが好ましい。

【0019】上記一般式【3】で表される化合物の具体例として以下のものがある。



【0020】上記の抗菌性燐酸ジルコニウム塩は、熱及び光の暴露に対して安定であり、500℃、場合によっては、800～1000℃での加熱後であっても構造及び組成が変化せず、紫外線の照射によっても何等変色を起こさない。又、酸性溶液中でも骨格構造の変化がみられない。従って、各種成型加工物を得る際の加工及び保

\*【0017】

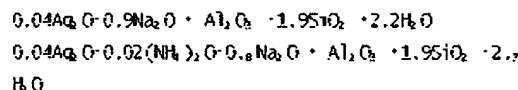
○銀イオンを担持させた無機イオン交換体(X)  
上記のようにして得られる銀イオンを担持させた無機イオン交換体(X)【以下、抗菌性無機イオン交換体(X)と略称する。】の好ましい具体例を以下に示す。  
・抗菌性燐酸ジルコニウム塩  
燐酸ジルコニウム塩に銀イオンを担持させた化合物は、下記一般式【3】で示される。

【3】

存、さらには従来の抗菌剤のように、使用時において、加熱温度あるいは遮光条件等の制約を受けることがない。

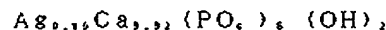
【0021】・抗菌性ゼオライト

ゼオライトに銀イオンを担持したものであり、具体例として以下のものがある。



【0022】・抗菌性ハイドロキシアパタイト

ハイドロキシアパタイトに銀イオンを担持したものであり、具体例として以下のものがある。



【0023】

○銀イオンを担持させていない無機イオン交換体(Y)  
本発明では、抗菌性無機イオン交換体(X)と銀イオンを担持させていない無機イオン交換体(Y)【以下、単に無機イオン交換体(Y)と略称する。】を併用する。用いる事ができる無機イオン交換体(Y)に特に制限はなく、陽、陰、両性いずれの交換体も使用可能であるが、好ましくは陽イオン型又は陰イオン型の無機イオン交換体が良く、無機陰イオン交換体はより好ましい。無機イオン交換体(Y)は、銀イオンを担持させるべき無機イオン交換体(X)と同じであっても異なっているも良い。

【0024】本発明に用いる事ができる無機イオン交換体(Y)の具体例としては、リン酸ジルコニウム(層状)、リン酸ジルコニウム(網目状)、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、含水酸化チタン、含水酸化ジルコニウム、オキシ硝酸水酸化ビスマス、ハイドロキシアパタイト、ハイドロタルサイト等があり、好ましい具体例としては、オキシ硝酸水酸化ビスマス、ハイドロタルサイトがある。

【0025】無機イオン交換体(Y)の配合割合は、抗菌性無機イオン交換体(X)と無機イオン交換体(Y)の合計量100重量部当たり0.5重量部以上且つ30重量部以下である。樹脂組成物の経時的な変色の防止には、無機イオン交換体(Y)の配合割合は大きい方が良く、0.5重量部未満では十分な効果を発揮させることが困難になり、一方配合割合を過剰にすると抗菌性が低下するという問題があることから、0.5重量部以上且

(5)

特開平6-263916

7

8

つ10重畳部以下とすることが好ましい。

【0026】抗菌性無機イオン交換体(X)と無機イオン交換体(Y)の混合方法には、特に制限は無く、ヘンシェルミキサー等の混合機を用い、適当な時間混合すればよい。

【0027】樹脂

本発明において用いることができる樹脂は、天然樹脂、半合成樹脂及び合成樹脂のいずれであってもよく、また熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。具体的な樹脂としては、プラスチック、繊維及びゴムのいずれであってもよく、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、ABS樹脂、ナイロン、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリアセタール、ポリカーボネイト、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、メラミン樹脂、ユリア樹脂、四ぶつ化エチレン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂及びフェノール樹脂等のプラスチック；ナイロン、ポリエチレン、レーヨン、アセテート、アクリル、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、キュブラ、トリアセテート、ビニリデン等の繊維；天然ゴム及びシリコンゴム、SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、CR（クロロプレンゴム）、EPM（エチレン・プロピレンゴム）、FPM（フッ素ゴム）、NBR（ニトリルゴム）、CSM（クロルスルホン化ポリエチレンゴム）、BR（ブタジエンゴム）、IR（合成天然ゴム）、IIR（ブチルゴム）、ウレタンゴム及びアクリルゴム等の合成ゴムがある。上記の樹脂の中で、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ABS樹脂及びアクリル樹脂は、本発明の効果を顕著に発揮させることができるものである。

【0028】本発明の抗菌性樹脂組成物は、銀系無機抗菌剤と上記樹脂を、用いる樹脂の特性に合わせて適当な温度又は圧力で、即ち加熱及び加圧又は減圧しながら混合、混入又は混練りの方法によって容易に調製することができ、それらの具体的操作は手法により行えば良く、必要に応じて種々の形態に成形することができる。

【0029】抗菌剤の好ましい配合割合は、抗菌性樹脂組成物100重量部（以下、単に部という）当たり0.05～50部であり、抗菌効果及び経済性を考慮するとより好ましくは、5～10部である。抗菌性樹脂組成物を調製する際の各成分の配合順に制限はなく、抗菌性無機イオン交換体(X)と無機イオン交換体(Y)を予め混合して抗菌剤を得て、これと樹脂を混合したり、抗菌性無機イオン交換体(X)、無機イオン交換体(Y)及び樹脂を同時に混合しても良い。

【0030】この様にして得られた本発明の抗菌性樹脂組成物は、抗菌剤と樹脂との混合時、及びその後の抗菌性樹脂組成物の保存時又は使用時に、変色が少なく、抗菌性も無機イオン交換体(Y)を含有させないものと変

わらない。

【0031】本発明の抗菌剤の使用形態には、特に制限がなく、用途に応じて適宜他の成分と混合させたり、他の材料と複合させる事ができる。例えば、粉末、粉末含有分散液、粉末含有粒子、粉末含有塗料、粉末含有繊維、粉末含有紙、粉末含有フィルム、粉末含有エアゾル等の種々の形態で用いることができ、更に必要に応じて、消臭剤、防炎剤、防食、肥料及び建材等の各種の添加剤あるいは材料と併用することもできる。

【0032】本発明の抗菌剤は、銀イオン等の抗菌性金属イオンが有効に作用するかび、菌類及び藻類については、如何なる用途に対しても防かび、抗菌性及び防藻性を発揮し、例えば、以下の用途に対して有効に用いることができる。作業着、医療用着衣、医療用寝具、スポーツ着、包帯、遮網、カーテン、カーペット、下着類、エアフィルター等の繊維類；プラスチック成型品類；壁紙等の紙類；食品包装フィルム、医療用フィルム、合成皮革等の膜類；滅菌装置壁塗料、防菌塗料、防かび塗料等の塗料類；農業用土壌等の粉末類；シャンプー等の液状組成物。

【0033】本発明の抗菌性樹脂組成物は、防かび、防藻又は抗菌性を必要とする種々の分野で、各種の形状に成形して利用することができる。具体的用途としては、例えばプラスチック製品では食品用容器、まな板、冷蔵庫、医療器具、各種包材、ブラシ類及び水回り品等；繊維製品ではシーツ、タオル、おしぼり、マスク、靴下及び手袋等；ゴム製品では各種チューブ、パッキン及びベルト等がある。

【0034】以下、本発明を実施例、参考例及び比較例により更に具体的に説明する。なお、抗菌性試験及び耐候性試験は以下の条件で行った。

【0035】（抗菌性試験）日本化学療法学会標準法により、抗菌剤の大腸菌に対する抗菌性試験を行い、最小発育阻止濃度(MIC)を測定した。その結果、無機イオン交換体(Y)を含有させたことによる抗菌性の低下は認められなかった。

【0036】（耐候性試験）作製した各種抗菌性プレートについて、東洋精機製作所株式会社耐候性試験機UC-1を用いて3サイクルの耐候性試験を行った。（UC-1の試験条件は1サイクルが2時間であり、60℃で350nm以下の紫外線を照射する1時間の工程と40℃で湿度95%以上の雰囲気中に放置する1時間の工程からなる。）試験前後の色彩を日本電色工業株式会社製色彩色差計SZ-S80を用いて測定し、次式により、色差(ΔE)を求めた。

$$\Delta E = \{ (L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2 \}^{1/2}$$

$L_1, a_1, b_1$  : 試験前の色彩

$L_2, a_2, b_2$  : 試験後の色彩

【実施例、参考例及び比較例】

(5)

特開平6-263916

9

10

## 【0037】参考例1

オキソ二リン酸ジルコニウムの水溶液を攪拌しながら、この中にシュウ酸を加え、さらにリン酸を加える。苛性ソーダ水溶液にて反応液のpHを3.5に調整し、78時間加熱還流後、沈殿物を濾過、水洗、乾燥、粉碎し、網目状リン酸ジルコニウム $[\text{Na}_2\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_4]$ を得た。このリン酸塩系化合物100(g)を、0.31(wt%)硝酸銀水溶液1l中にいれ、40℃で2時間攪拌した。その後、スラリーを濾過、水洗、乾燥して下記(a)の組成を有する抗菌剤(a)を得た。

$\text{Ag}_{0.31}\text{Na}_{0.69}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_4$  (a)

## 【0038】実施例1

参考例1により得た抗菌性無機イオン交換体(X)〔抗菌剤(a)〕と、無機イオン交換体(Y)としてハイドロタルサイト、又はオキソ二リン酸ビスマスを用い、これらをヘンシェルミキサーで混合して、抗菌剤(b)～(e)を調製した。上記抗菌剤(b)～(e)について耐候試験を実施した結果、表1から分かるよう、抗菌剤\*

\* (a)よりも耐候性が優れていた。また、抗菌試験の結果、大腸菌に対する最小発育阻止濃度(MIC)は125ppmであった。

## 【0039】実施例2

参考例1により得た抗菌剤(a)を750℃で4時間焼成してから、ハイドロタルサイトを混合して、抗菌剤(f)を調製した。上記抗菌剤について耐候試験を実施した結果、表1から分かるように耐候性が優れていた。また、抗菌試験の結果、大腸菌に対する最小発育阻止濃度(MIC)は125ppmであった。

## 【0040】比較例1

参考例1により得た抗菌剤(a)を用いて、耐候性試験を行った。表1の(a)からわかるように、変色の程度が大きかった。また、抗菌試験の結果、大腸菌に対する最小発育阻止濃度(MIC)は125ppmであった。

## 【0041】

【表1】

サンプル	無機イオン交換体(Y)		色彩(試験前)			色彩(試験後)		
	種類	添加量	L	a	b	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$
(a)	無し	-	60.3	-0.1	-3.3	-20.4	7.7	18.8
(b)	ハイドロタルサイト	1.0	60.2	-0.8	-3.6	-12.2	3.6	13.6
(c)	ハイドロタルサイト	5.0	61.2	-1.0	-3.1	-6.9	1.8	6.7
(d)	ハイドロタルサイト	20.0	62.0	-1.3	-1.8	-2.5	-0.3	5.4
(e)	オキソ二リン酸ビスマス	10.0	71.2	-1.9	-2.5	-9.0	2.2	3.3
(f)	ハイドロタルサイト	1.0	55.1	-0.8	-5.5	-0.4	0.1	0.5

【0042】注) 無機イオン交換体(Y)の添加量は、抗菌性無機イオン交換体(X)と無機イオン交換体(Y)の合計量に対する重量%を示す。

## 【0043】

参考例2(網目状リン酸ジルコニウム塩の調製)

オキソ二リン酸ジルコニウム(0.2モル)の水溶液を攪拌しながら、この中にシュウ酸(0.1モル)を加え、さらにリン酸(0.3モル)を加える。苛性ソーダ水溶液にて反応液のpHを3.5に調整し、95℃で20時間加熱還流後、沈殿物を濾過、水洗、乾燥、粉碎し、網目状リン酸ジルコニウムナトリウム $[\text{Na}_2\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}]$ を得た(Na型リン酸ジルコニウム塩。平均粒径: 0.8 $\mu\text{m}$ )。

## 【0044】

参考例3(抗菌性燐酸ジルコニウム塩の調製)

40 上記参考例2で調製したNa型のリン酸ジルコニウム塩の粉末を、銀イオンを含有する1N硝酸溶液に添加し、60℃で2時間攪拌した。その後、これらのスラリーを濾過した後、純水で充分水洗した。さらに、110℃にて一晩加熱乾燥することにより抗菌性燐酸ジルコニウム塩(No. 1)を得た。

【0045】参考例4(抗菌性ハイドロキシアパタイト及び抗菌性ゼオライトの調製)

ハイドロキシアパタイト $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ 又はA型ゼオライト〔組成:  $0.94\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.92\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 〕を、硝酸銀



(7)

特開平6-263916

11

12

の水溶液に添加し、室温で10時間攪拌した後、充分に水洗し、110℃で乾燥することにより抗菌性ハイドロキシアパタイト（平均粒径：1.2 μm、No. 2）及び抗菌性ゼオライト（平均粒径：2.6 μm、No. 3）を得た（\*：X=1～4）。 \*

\* 上記の方法で調製した抗菌性無機イオン交換体（X）の化学組成を下記表2に示した。

【0046】

【表2】

No.	抗菌性無機イオン交換体（X）
1	$\text{Ag}_{0.10}\text{Na}_{0.47}\text{H}_{0.34}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_9 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$
2	$\text{Ag}_{0.10}\text{Ca}_{0.82}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
3	$0.04\text{Ag}_2\text{O} \cdot 0.9\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.9\text{SiO}_2 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$

【0047】

実施例3（抗菌剤の調製、及びプレート作製）

参考例3及び参考例4により得た抗菌性無機イオン交換体（X）と、無機イオン交換体（Y）として、下記表3に示す割合のハイドロタルサイト〔 $\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{O}_{1.1}$ 〕又は、オキシ硝酸水酸化ヒスマス〔 $\text{B}_{1.0}(\text{OH})_{1.2}(\text{NO}_2)_{1.0}$ 〕を用い、これらをヘンシェルミキサーで混合して、本発明の抗菌剤を調製後、これを市販のポリエチレン樹脂（三井石油化学社製ハイゼックス2100JP）に対して5（wt%）混合後、熱プレス機を用いて180℃で厚さ3mmの各種抗菌性プレートを作製した（サンプルa～h）。このようにして作製した抗菌性プレートにおける抗菌性無機イオン交換体（X）と無機イオン交換体（Y）の組成を下記表3に示した。

【0048】実施例4

参考例3で得た抗菌性無機イオン交換体（X）と実施例

3で用いたポリエチレン樹脂とハイドロタルサイトを（4.7：94.8：0.5）の重量割合でヘンシェルミキサーで混合して、熱プレス機を用いて180℃で厚さ3mmの各種抗菌性プレートを作製した（サンプルi）。このようにして作製した抗菌性プレートにおける抗菌性無機イオン交換体（X）と無機イオン交換体（Y）の組成を下記表3に示した。

【0049】比較例2

参考例3及び参考例4により得た抗菌性無機イオン交換体（X）に無機イオン交換体（Y）を添加しないで実施例4と同様の方法で抗菌性プレートを作製した。このようにして作製した抗菌性プレート（サンプルj～l）における抗菌性無機イオン交換体（X）と無機イオン交換体（Y）の組成を下記表3に示した。

30 【0050】

【表3】

(8)

特開平6-263916

13

14

サンプル	抗菌性無機イオン交換体(X)	無機イオン交換体(Y)	添加量
a	1	A	1
b	1	A	5
c	1	A	9
d	1	A	17
e	1	B	5
f	2	A	17
g	3	A	17
h	3	A	28
i	1	A	10
j	1	無し	-
k	2	無し	-
l	3	無し	-

【0051】注) 抗菌性無機イオン交換体(X)を表す記号は以下の化合物を意味する。

- 1: 抗菌性リン酸ジルコニウム
- 2: 抗菌性ハイドロキシアパタイト
- 3: 抗菌性ゼオライト

無機イオン交換体(Y)を表す記号は以下の化合物を意味する。

- A: ハイドロタルサイト
- B: オキシ硝酸水酸化ビスマス

添加量は、抗菌性無機イオン交換体(X)と無機イオン交換体(Y)の合計量に対する無機イオン交換体(Y)の重量%である。

【0052】上記表3に示した各種のサンプルについて実施した耐候性試験の結果を下記表4及び表5に示した。

30 【0053】

【表4】

(9)

特開平6-263916

15

16

サンプル	色彩 (試験前)			色彩 (試験後)			色差 $\Delta E$
	$L_0$	$a_0$	$b_0$	$L_1$	$a_1$	$b_1$	
a	69.19	-0.84	-3.64	47.86	2.73	9.96	18.7
b	61.15	-1.03	-3.09	54.24	0.79	3.57	9.8
c	61.49	-1.00	-2.98	57.41	0.03	2.74	7.1
d	62.04	-1.33	-1.78	59.59	-1.66	3.53	5.9
e	71.26	-1.79	-2.51	62.20	0.23	0.60	9.8
f	54.23	-1.23	-0.65	41.62	1.69	9.22	15.3
g	52.61	-1.09	-0.64	36.46	2.43	12.50	21.1
h	48.76	0.75	-0.12	39.77	0.70	10.30	14.5
i	61.50	-1.41	-2.95	57.27	-0.67	2.22	7.5

【0054】

\* \* 【表5】

サンプル	色彩 (試験前)			色彩 (試験後)			色差 $\Delta E$
	$L_0$	$a_0$	$b_0$	$L_1$	$a_1$	$b_1$	
j	60.30	-0.95	-3.34	39.86	6.79	15.42	28.8
k	53.31	-1.05	-0.78	32.43	6.87	8.54	23.7
l	53.59	-1.99	-1.52	30.43	7.50	9.51	27.3

【0055】

【発明の効果】本発明の抗菌剤又はこれと樹脂からなる抗菌性樹脂組成物は、保存又は使用する際、及び抗菌剤については樹脂と混合する際並びに抗菌性樹脂組成物に※

※については各種形状に成形する際に変色が少なく、且つ抗菌剤が本来有する抗菌性を損なわず、長時間防かび、抗菌性及び防藻性を発揮させることができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 秀樹

愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東  
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所  
内